

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 106 114

A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83108805.9

(51) Int. Cl.³: C 07 F 9/53

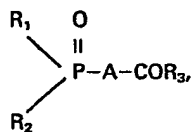
C 07 F 9/30, A 01 N 57/18

(22) Anmeldetag: 07.09.83

(30) Priorität: 10.09.82 DE 3233603
21.10.82 DE 3238958(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.04.84 Patentblatt 84/17(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)(72) Erfinder: Bauer, Klaus, Dr.
Kolpingstrasse 7
D-8054 Rodgau(DE)(72) Erfinder: Bieringer, Hermann, Dr.
Eichenweg 28
D-6239 Eppstein/Taunus(DE)(72) Erfinder: Bürstell, Helmut, Dr.
Am Hohlacker 65
D-6000 Frankfurt am Main 50(DE)(72) Erfinder: Kocur, Jean, Dr.
Am Heiligenstock 1
D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

(54) Phosphorhaltige funktionelle Essigsäurederivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und sie enthaltende herbizide und wachstumsregulierende Mittel.

(57) Verbindungen der Formel



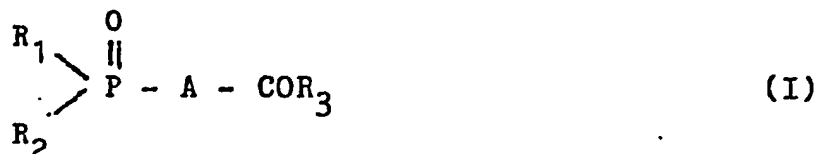
worin R₁ und R₂ Alkyl, CF₃, Benzyl, Cyclohexyl, Cyanethyl, Phenyl oder OH, A u.a. die Gruppen -CO-, CHOH, und CH-NH₂ und -COR₃ eine Carboxyl-, Carbonester- oder Carbonamidogruppe bedeuten, sind wirksame Herbizide.

Phosphorhaltige funktionelle Essigsäurederivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und sie enthaltende herbizide und wachstumsregulierende Mittel

In der japanischen Anmeldung 54.089027 wird das Phosphonoglycin der Formel $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ als Verbindung mit herbiziden Eigenschaften beschrieben. Es wurde nun gefunden, daß zahlreiche weitere phosphorhaltige funktionelle Derivate der Essigsäure eine ausgezeichnete herbizide und wachstumsregulierende Wirkung besitzen.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel

10



15 worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ -Alkyl, CF_3 , Benzyl, Cyclohexyl, Cyanethyl, Phenyl oder OH;

20

A die Gruppen $-\text{CO}-$, $-\text{CHOH}$, $-\text{CHOR}_4$, $-\text{CHHal}$, $-\text{CHOCONR}_5\text{R}_6$ oder $-\text{CHNHR}_7$;

25

R_3 $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ -Alkoxy, (C_3-C_8) -Cycloalkoxy, (C_3-C_6) -Alkenyloxy, (C_3-C_6) -Alkinyloxy, Phenoxy oder Benzylloxy, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch OH, Halogen, CF_3 , (C_1-C_4) -Alkyl oder (C_1-C_4) -Alkoxy substituiert sein können; (C_1-C_6) -Alkylthio, (C_3-C_8) -Cycloalkylthio, (C_3-C_6) -Alkenylthio, (C_3-C_6) -Alkinylthio, Phenylthio oder Benzylthio, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch Halogen, CF_3 , (C_1-C_4) -

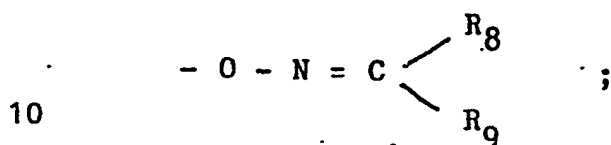
30

Alkyl oder (C_1-C_4) -Alkoxy substituiert sein können; Amino, (C_1-C_4) -Alkylamino, Hydroxylamino, O- (C_1-C_4) -Alkylhydroxylamino, Di- (C_1-C_4) -alkylamino, Anilino, $(\text{C}_7-\text{C}_{10})$ -Phenylalkylamino, Di- $(\text{C}_7-\text{C}_{10})$ -phenylalkylamino, N-Phenyl-N- (C_1-C_4) -alkylamino, N-Phenyl-N-

35

(C_3-C_6) -alkenylamino- oder N-Phenyl-N- (C_3-C_6) -

alkinylamino, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch OH, Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₁₁)-Alkoxy substituiert sein können; Hydrazino, β-(C₁-C₄)-Alkylhydrazino, β,β-Di-(C₁-C₄)-alkylhydrazino, Piperidino, Pyrrolidino, Morpholino, 2,6-Dimethylmorpholino oder einen Rest der Formel



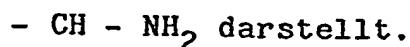
R₄ (C₁-C₆)-Alkyl, Allyl, Propargyl, Benzyl oder Halogenbenzyl;

R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Alkenyl, (C₃-C₆)-Alkinyl, Phenyl, Benzyl, Benzoyl, Phenoxy-sulfonyl, (C₁-C₁₂)-Alkylsulfonyl, (C₃-C₆)-Alkenylsulfonyl oder Phenylsulfonyl, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch Halogen, CF₃, CN, (C₁-C₄)-Alkoxy oder (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl substituiert sein können,

R₇ Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₃-C₆)-Alkinyl, (C₁-C₄)-Acyl, Halogen-(C₁-C₄)-acyl oder Benzoyl,

R₈ und R₉ unabhängig voneinander (C₁-C₁₂)-Alkyl; oder zusammen einen Alkylenrest mit 3 - 8 C-Atomen bedeuten,

sowie deren Salze mit Basen oder Säuren, mit der Maßgabe, daß R₁ und R₂ nicht gleichzeitig -OH sein können, wenn A eine Gruppe der Formel



Im vorstehenden bedeutet "Hal" bzw. "Halogen" vorzugsweise Chlor oder Brom. Die für R₃ genannten aliphatischen Gruppen sind, sofern sie substituiert sind, vorzugsweise einmal durch Hydroxy, (C₁-C₄)-Alkoxy oder Halogen, insbesondere Chlor substituiert. Die aromatischen Gruppen

können ein- bis dreimal substituiert sein, vorzugsweise durch Halogen, insbesondere durch Chlor, CF_3 , $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ -Alkyl oder $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ -Alkoxy.

- 5 Falls einer der Reste R_1 , R_2 bzw. R_3 -OH oder falls R_3 -SH bedeutet, sind die Verbindungen der Formel I auch zur Salz-
bildung mit anorganischen und organischen Basen befähigt. Als
Basenkationen kommen z. B. Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} ,
 Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl- NH_3^+ , Di- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkyl- NH_2^+ ,
10 Tri- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkyl- NH^+ oder $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$ in Betracht.

- Für den Fall, daß A für die Gruppe $-\text{CH-NH}_2$ steht, können
die Verbindungen der Formel I auch mit anorganischen oder
organischen Säuren, die eine Dissoziationskonstante $>10^{-3}$
15 haben, Salze bilden. Insbesondere kommen starke Mineral-
säuren wie HCl , HBr oder H_2SO_4 zur Salzbildung in
Betracht.

- Beispielsweise kommen für R_1 bis R_3 und A folgende Rest
20 in Frage:

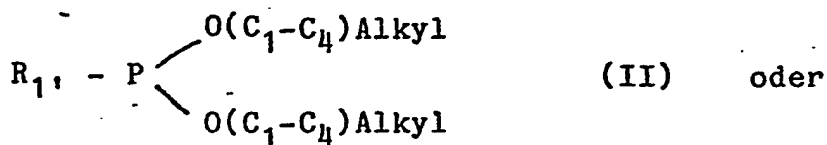
R_1, R_2 : CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9 , CF_3 , OH, ONa, OK, ONH_4 ;

- R_3 : OH, ONH_4 , ONa, OK, OCH_3 , OC_2H_5 , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
25 $\text{OC}_4\text{H}_9(\text{n})$, $\text{OCH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, OCH_2CF_3 ,
 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$, OC_6H_5 , $\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{p})$,
 $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$, $\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{o}, \text{p})$, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{p})$,
Cyclohexyloxy, Cyclopentyloxy; SH, SC_2H_5 , $\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$,
 SC_6H_5 ; NH_2 , NHCH_3 , $\text{NHC}_4\text{H}_9(\text{n})$, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
30 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, NHOH , NHOCH_3 , $\text{NHOC}_4\text{H}_9(\text{n})$, $\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$,
 NHC_6H_5 , $\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{p})$, $\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$, $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$,
 $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{NH-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3(\text{p})$,
 NHNH_2 , NHNHCH_3 , $\text{NHN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

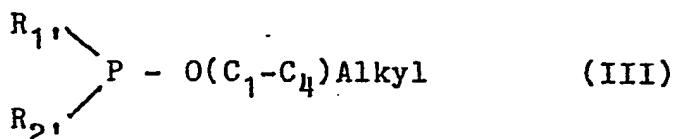
- 35 A: CHOC_2H_5 , $\text{CHOC}_3\text{H}_7(\text{i})$, $\text{CHOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CHOCH}_2\text{C}=\text{CH}$,
 $\text{CHOCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{p})$, $\text{CHOCH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{o}, \text{p})$, $\text{CHOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{p})$,
 CHCONH_2 , CHCONHCH_3 , $\text{CHCON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CHCONHSO}_2\text{CH}_3$,
 $\text{CHCONHSO}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$, $\text{CHCON}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, $\text{CH}_2\text{OCONHC}_6\text{H}_5$,
 CHCl , CHBr , CHNH_2 , $\text{CHNHC}_4\text{H}_9(\text{n})$, $\text{CHN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, CHNHCHO ,
40 CHNHCOCH_3 , CHNHCOCF_3 .

Die Herstellungsverfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß man

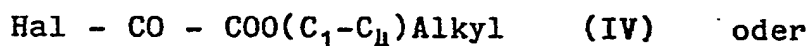
- 5 a) zur Herstellung von Verbindungen mit $A = -\overset{!}{C}=O$ Verbindungen der Formel



10



- 15 worin R_1 und R_2 (C_1-C_{10})Alkoxy bedeuten oder eine der Bedeutungen von R_1 bzw. R_2 (außer OH) haben, mit Oxalsäureesterhalogeniden der Formel



20

- b) zur Herstellung von Verbindungen mit $A = -\overset{!}{C}HOH$ oder $-\overset{!}{C}HNH_2$ Verbindungen der Formel

25



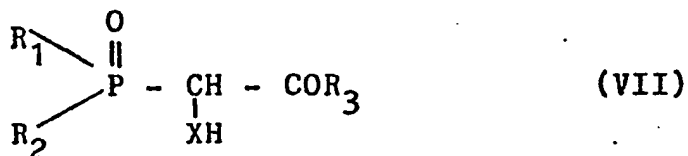
worin $R_{1''}$ bzw. $R_{2''}$ (C_1-C_{10})Alkoxy bedeuten oder die Bedeutung von R_1 bzw. R_2 haben, mit Verbindungen der Formel

30



- 35 worin $X = O$, $=NH$ oder $=N-R_{10}$ und R_{10} Benzyl, Benzhydryl, Trityl, $-N[(C_1-C_3)Alkyl]_2$, $-NHC_6H_5$ oder $-NHCOO(C_1-C_4)Alkyl$ bedeuten, umgesetzt und einen ggf. vorhandenen Rest R_{10} hydrogenolytisch oder hydrolytisch abspaltet; oder

c) die gemäß b) erhaltenen Verbindungen der Formel



durch Alkylierung, Halogenierung, Benzylierung, Oxidation, Acylierung, Aminierung in andere Verbindungen der Formel I überführt,

und ggf. in Position R_1 bzw. R_2 befindliche Alkoxygruppen verseift bzw. Säuren in ihre Salze überführt.

zu a) Die Ausgangsstoffe der Formeln II und III sind literaturbekannt (vgl. Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie Bd. XII/1, 208, 324 und Bd. XII/2, 53) oder lassen sich auf analoge Weise herstellen. Die Umsetzung mit den Verbindungen IV kann mit oder ohne Lösungsmittelzusatz bei Temperaturen von $20^\circ - 100^\circ\text{C}$ durchgeführt werden; als Lösungsmittel kommen ggf. inerte Solventien wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Dimethoxyethan, Dichlormethan oder Toluol in Frage.

zu b) Die Ausgangsstoffe der Formel V sind gleichfalls bekannt (vgl. DOS 1793203 und Houben-Weyl Bd. XII/1, 193) oder lassen sich auf analogem Wege herstellen. Verbindungen der Formel VI sind zum Teil bekannt (vgl. Houben-Weyl Bd. VII, 217 und 280; Ber 37, 3190 (1904); Ann. 690, 138 (1965)) oder lassen sich auf entsprechendem Wege herstellen. Zur hydrogenolytischen Abspaltung eines Restes R_{10} verwendet man Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Kohlenstoff als Katalysator (z. B. Synthesis 1980, 1028-32). Die Lösungsmittel sind die gleichen wie bei a) zuzüglich Essigester, die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 0 und 100° , vorzugsweise $10 - 30^\circ$. In manchen Fällen ist es angebracht, die Umsetzung durch Zugabe von Basen zu beschleunigen; als solche eignen sich Alkalihydroxide oder -alkoholate wie NaOH, KOH, NaOCH_3 , KO-tert. Butyl oder auch tertiäre Stickstoffbasen wie Triethylamin oder Methyldiisopropylamin.

- zu c) Verbindungen der Formel VII, in denen X für Sauerstoff steht, lassen sich in allgemein bekannter Weise mittels Isocyanaten der Formel $R_4-N=C=O$, oder Chlorformylaminen der Formel $R_4R_5N-COCl$ in die Endprodukte der Formel I mit
- 5 A = $-CH-OCOR_4R_5$ überführen, wobei im Falle der Verwendung von Isocyanaten $R_5=H$ ist. Mit Halogenierungsmitteln wie PCl_5 , PCl_3 , PBr_3 oder $SOCl_2$ erhält man aus VII die entsprechenden Halogenverbindungen (A = $-CHHal$). Diese wiederum lassen sich nach bekannten Verfahren, wie z. B. der Gabriel-Synthese, in
- 10 entsprechende Aminoverbindungen (A = $-CHNH_2$) umwandeln. Alkylierung, Acylierung oder Benzylierung an der Gruppe $-XH$ führt zu Verbindungen mit A = $-CHO(C_2-C_6)Alkyl$, $-CHO(Halogen)benzyl$ oder $-CHNHR_6$ (mit $R_6 \neq H$). Durch Oxidation, z. B. mit Chromtrioxid, kann man aus VII ($X = O$) auch die Verbindungen
- 15 der Formel I mit A = CO erhalten. All diese Umsetzungen sind dem Fachmann wohlbekannt und bedürfen keiner weiteren Erläuterung.

- Wie aus der Formel VII zu ersehen ist, entsteht bei der
- 20 Addition der Phosphorverbindungen V an die Verbindungen der Formel VI ein Asymmetriezentrum. Die Verbindungen der Formel I können daher als optische Isomere vorliegen, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind.

- 25 Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen eine ausgezeichnete und sehr breite herbizide Wirkung gegen ein breites Spektrum annueller sowie perennierender Ungräser und Unkräuter an Wegrändern, in Industrieanlagen oder Eisenbahnanlagen. Gegenstand der Erfindung sind daher auch herbizide
- 30 Mittel, die die Verbindungen der Formel I enthalten, und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.

- Die Wirkstoffe eignen sich sowohl zur Anwendung in der Landwirtschaft als auch zu Unkrautbekämpfung. Ein Einsatz in ein-
- 35 oder mehrjährigen landwirtschaftlichen Kulturen ist möglich,

sofern durch die Art der Applikation und/oder das Alter der Kulturpflanzen sichergestellt wird, daß die Kulturpflanzen bzw. ihre empfindlichen grünen Teile keinen Schaden leiden. Beispiele für eine derartige Einsatzmöglichkeit sind Plan-
5 tagen, Baumkulturen, Rebanlagen etc..

Da eine Anwendung der neuen Verbindungen in Nutzkulturen vor dem Auflaufen den Kulturpflanzen nur geringen oder keinen Schaden zufügt, kann man sie gegen Unkräuter noch vor dem Auflaufen der Saat bzw. vor der Aussaat oder nach der Ernte
10 anwenden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind aber auch gegen bei der Ernte störenden Pflanzenwuchs der Nutzpflanze (z. B. Baumwolle, Kartoffel) selbst einsetzbar.

In Abhängigkeit von der angewendeten Dosis sind mit den
15 neuen Verbindungen auch typische wachstumsregulierende Effekte erzielbar; so können beispielsweise der Wuchs der Pflanzen, aber auch der Gehalt an erwünschten Pflanzeninhaltsstoffen beeinflusst werden. Damit eignen sich die Verbindungen als Wachstumsregulatoren in Nutzpflanzenkul-
20 turen wie z. B. Getreide, Mais, Zuckerrohr, Tabak, Reis und Sorghum. Andererseits lassen sich auch Pflanzenbestände regulieren, etwa Kulturrasen, oder auch Pflanzengemeinschaften an Wege- und Straßenrändern sowie Zierpflanzen.

25 Durch Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird das vegetative Wachstum bei einer Vielzahl von mono- und dikotylen Pflanzen gehemmt und als Folge davon u.a. der Kohlehydratanteil in den Pflanzen oder deren Früchten erhöht. Die Folge davon ist vielfach eine positive Beeinflussung des
30 Gehalts an erwünschten Pflanzeninhaltsstoffen wie Proteinen oder Kohlehydraten (Stärke, Zucker).

Beispielsweise wird bei Zuckerrohr und Zuckerrüben der Saccharosegehalt, bei Obst und Weintrauben der Fruchtzucker-
35 gehalt erhöht; bei anderen Pflanzen wie Kartoffeln, Mais, Hirse (Sorghum) und Grünfutter (Klee, Luzerne) nimmt der Stärkegehalt zu. Die damit erzielten Vorteile sind offenkundig und bedürfen keiner Erläuterung.

Die Anwendung erfolgt etwa eine Woche bis 5 Monate vor der Ernte. Nach Ablauf dieser Zeit hat der durch die Wirkstoffe hervorgerufene Reifungsgrad und damit auch der Kohlehydratgehalt ein Maximum erreicht. Allgemein ist zu beachten, daß bei den Kulturen die Wachstumsgeschwindigkeit und Vegetationsdauer innerhalb beträchtlicher Grenzen variieren kann. Zuckerrohr z. B. benötigt je nach Standort und Klima 1 - 3 Jahre bis zur Erntereife. Entsprechend muß auch der Anwendungszeitpunkt variiert werden. Bei Zuckerrohr kann dieser z. B. 1 bis 13 Wochen vor der Ernte liegen.

Die Mittel können als Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, versprühbare Lösungen, Stäubemittel, Beizmittel, Dispersionen, Granulate oder Mikrogranulate in den üblichen Zubereitungen angewendet werden.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer gegebenenfalls einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenylsulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleoylethyltaurinsäures Natrium enthalten. Die Herstellung erfolgt in üblicher Weise, z. B. durch Mahlen und Vermischen der Komponenten.

Emulgierbare Konzentrate können z. B. durch Auflösen des Wirkstoffes in einem inerten organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt werden. Bei flüssigen Wirkstoffen kann der Lösungsmittelanteil auch ganz oder teilweise entfallen. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsäure Calciumsalze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester,

Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Fettalkohol-Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyglykolether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Sträubemittel kann man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten, festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophyllit oder Diatomeenerde erhalten.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentrationen mittels Bindemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise, gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln, granuliert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-% der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentrationen kann die Wirkstoffkonzentration etwa 10 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels

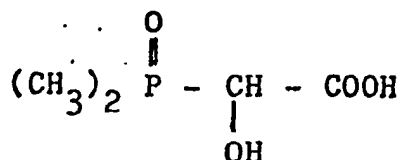
- 5 Wasser. Staubförmige und granuliert Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

- 10 Auch Mischungen oder Mischformulierungen mit anderen Wirkstoffen, wie z. B. insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Düngemittel, Wachstumsregulatoren oder Fungiziden sind gegebenenfalls möglich. Insbesondere bei Mischungen mit Fungiziden können teilweise auch synergistische Wirkungssteigerungen erzielt werden.

- 15 Die Anwendungskonzentrationen können je nach Verwendungszweck und Anwendungszeitpunkt innerhalb weiter Grenzen varrieren. Für die Verwendung als Herbizide kommen Konzentrationen zwischen 0.3 und 10, vorzugsweise 0.5 - 3 kg/ha in
20 Betracht. Bei Verwendung als Wachstumsregulatoren sind die Anwendungskonzentrationen naturgemäß niedriger und liegen bei ca. 0.1 - 2 kg/ha, wobei je nach Pflanzenart die erforderliche Konzentration stark schwanken kann.

- 25 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert:

A) Herstellungsbeispiele

Beispiel 15 2-(Dimethylphosphinoyl)-2-hydroxy-essigsäure

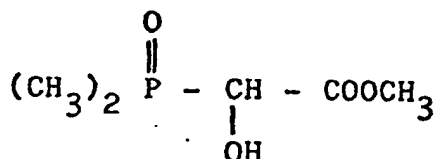
10

Zu einer Lösung von 15.6 g (0.2 M) Dimethylphosphinoxid in 80 ml Ethylacetat läßt man 14.8 g (0.2 M) Glyoxylsäurehydrat in 80 ml Ethylacetat tropfen. Dabei steigt die Temperatur leicht an. Man rührt 24 Stunden bei 25°C, saugt das

15 Produkt ab, wäscht mit wenig Ethylacetat und erhält nach Trocknung 20.2 g (66.5 %) des gewünschten Produktes vom Fp. 206 - 208°.

Beispiel 2

20

2-(Dimethylphosphinoyl)-2-hydroxy-essigsäuremethylester

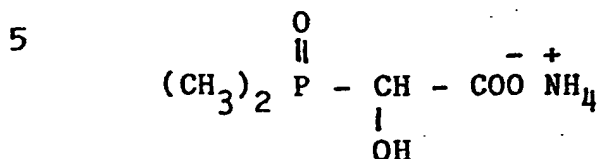
25

Zu einer Lösung von 15.6 g (0.2 M) Dimethylphosphinoxid in 50 ml Dioxan tropft man die Lösung von 17.6 g (0.2 M) Glyoxylsäuremethylester in 30 ml Dioxan. Man gibt eine

30 Spatelspitze Natriummethylat zu, rührt 24 Stunden bei 25°C, befreit den eingedampften Rückstand im Hochvakuum von anhaftendem Dioxan, nimmt in Ethylacetat auf und erhält nach Anreiben 16.4 g (49.4 %) farbloses Produkt vom Fp. 84 - 86°.

Beispiel 3

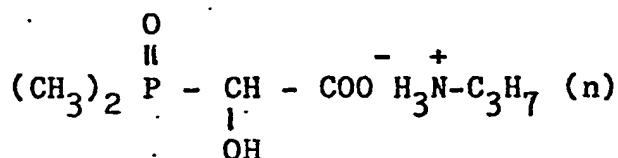
2-(Dimethylphosphinoyl)-2-hydroxyessigsäure-ammoniumsalz



Zu einer Lösung von 15.2 g (0.1 M) 2-(Dimethylphosphinoyl)-
 10 2-hydroxy-essigsäure in 10 ml Wasser tropft man 10 g einer
 25 %igen wäßrigen Ammoniaklösung. Dabei steigt die Tempera-
 tur bis auf 38° an. Man rührt eine Stunde bei 25°C und
 engt am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wird zunächst
 mit Toluol azeotrop entwässert und anschließend mit Aceto-
 15 nitril ausgekocht. Es verbleiben 14.3 g (84.6 %) des Salzes
 vom Fp 183,- 186°.

Beispiel 4

(a) 2-(Dimethylphosphinoyl)-2-hydroxyessigsäure-propylammo- niumsalz



Zu einer Lösung von 15.2 g (0.1 M) 2-(Dimethylphosphinoyl)-
 2-hydroxy-essigsäure in 30 ml Wasser tropft man 8.9 g
 (0.15 M) Propylamin. Dabei steigt die Temperatur von 23°C
 auf 38°C. Man rührt eine Stunde bei 25°C, engt am
 30 Rotationsverdampfer ein und entwässert den Rückstand durch
 mehrmaliges Abdestillieren mit Toluol. Nach Entfernung des
 Toluols im Hochvakuum verbleibt zunächst ein Sirup von
 $n_D^{22} = 1.4869$, der nach längerem Stehen wachsartig
 erstarrt.

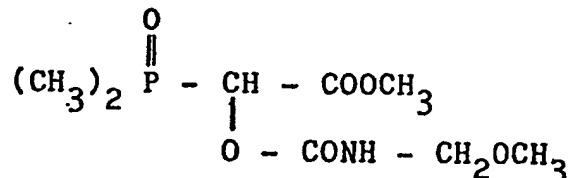
35

(b) In analoger Weise erhält man das Isopropylammoniumsalz,
 das ebenfalls als wachsartige Substanz anfällt.

Beispiel 5

2-(Dimethylphosphinoyl)-2-(methoxymethylcarbamoyloxy)-essigsäuremethylester

5



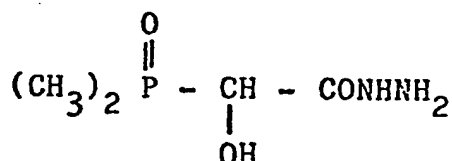
- 10 Zu einer Lösung von 12.5 g (0.075 M) 2-(Dimethylphosphinoyl)-
2-hydroxy-essigsäuremethylester in 50 ml abs. Dioxan gibt
man zunächst 0.2 g Triethylamin und tropft anschließend
6.6 g (0.075 M) Methoxymethylisocyanat in 20 ml abs. Dioxan
zu. Man rührt 24 Stunden bei 25°, zieht das Lösungsmittel
15 ab und kristallisiert den Rückstand aus Diisopropyläther/
Ethylacetat um. Man erhält 19.6 g (98 %) des gewünschten
Produktes vom Fp. 101°.

Beispiel 6

20

2-(Dimethylphosphinoyl)-2-hydroxy-essigsäurehydrazid

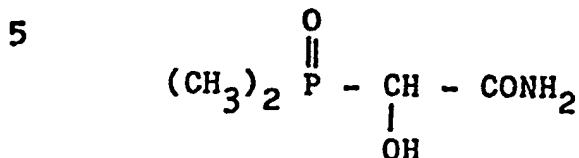
25



- Zu einer Lösung von 21 g (0.0126 M) 2-(Dimethylphosphinoyl)-
2-hydroxyessigsäuremethylester in 80 ml Ethanol tropft man
8.7 g (0.138 M) Hydrazinhydrat (80 %ig) so zu, daß die
30 Temperatur nicht über 25°C steigt. Man rührt 14 Stunden bei
25°C, engt am Rotationsverdämpfer ein und befreit den
Rückstand im Hochvakuum von anhaftendem Lösungsmittel. Nach
Digerieren mit Diisopropylether erhält man 18.8 g (89.9 %)
eines farblosen Pulvers vom Fp. 152 - 155°C.

Beispiel 7

2-(Dimethylphosphinoyl)-2-hydroxy-essigsäureamid

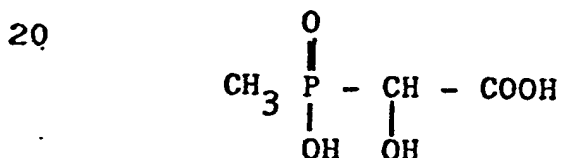


16.6 g (0.1 M) 2-(Dimethylphosphinoyl)-2-hydroxyessigsäure-
 10 methylester werden in 70 ml Methanol gelöst, das zuvor 10 min
 mit NH_3 -Gas begast wurde. Nach sechstägigem Stehen im Bom-
 benrohr bei 25° wird filtriert, eingeengt und der ölige
 Rückstand mit Ethylacetat digeriert. Man erhält 12.4 g
 (82.2 %) des Amids vom Fp. 155° .

15

Beispiel 8

2-Hydroxy-methylphosphinoessigsäure

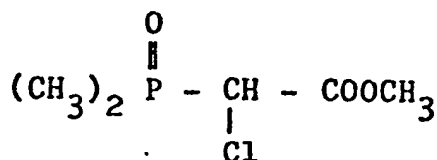


Zu einer Lösung von 54 g (0.5 M) Methanphosphonigsäuremono-
 25 ethylester in 200 ml Ethylacetat tropft man eine Lösung von
 44 g (0.5 M) Glyoxylsäuremethylester in 100 ml Ethylacetat.
 Man rührt 24 Stunden bei 25° , dampft ein und entfernt
 Reste des Lösungsmittels im Hochvakuum. Es verbleiben 87 g
 eine Sirups, der mit 300 ml conc. HCl 18 Stunden unter
 30 Rückfluß erwärmt wird. man dampft erneut ein, entwässert den
 Rückstand azeotrop durch mehrmaliges Abziehen mit Toluol und
 entfernt wiederum Reste von Lösungsmitteln im Hochvakuum.
 Der verbleibende Rückstand kristallisiert nach mehrtägigem
 Stehen. Man digeriert mit Ethylacetat und erhält 26.8 g
 35 (34.8 %) eines farblosen Pulvers vom Fp. $153 - 157^\circ$.

Beispiel 9

2-(Dimethylphosphinoyl-2-chlor-essigsäuremethylester

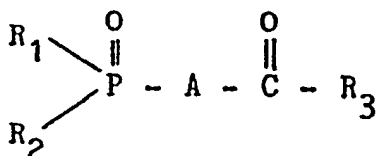
5



10 Zu einer Lösung von 23.4 g (0.15 M) 2-(Dimethylphosphinoyl)-
2-hydroxy-essigsäuremethylester in 100 ml Chloroform tropft
man 17.9 g (0.15 M) Thionylchlorid in 20 ml Chloroform unter
Eiskühlung so zu, daß die Temperatur 25°C nicht übersteigt.
Nach 24 Stunden wird eingedampft und der verbleibende Sirup
im Hochvakuum von anhaftendem Lösungsmittel befreit. Es
15 verbleiben 25 g (100 %) eines Sirups, der die gewünschte
Verbindung laut NMR in ca. 85 %iger Reinheit enthält.

In analoger Weise erhält man die folgenden Verbindungen:

20 Tabelle 1



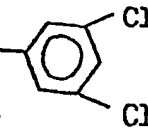
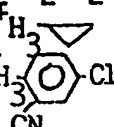
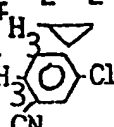
Beisp. Nr.	R ₁	R ₂	A	R ₃	Fp °C/
10	-CH ₃	-CH ₃	-CH-OCONHCH ₃	-OCH ₃	133
11	-CH ₃	-CH ₃	-CH-OCONHC ₄ H ₉ (n)	-OCH ₃	Sirup
12	-CH ₃	-CH ₃	-CH-OCONHCH ₂ COOC ₂ H ₅	-OCH ₃	111
13	-CH ₃	-CH ₃	-CH-OCONH- 	-OCH ₃	291-193

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bei- spiel Nr.	R ₁	R ₂	A	R ₃	Fp °C
14	-CH ₃	-CH ₃	-CH-OCONHSO ₂ -CH-CH-CH ₃ CH ₃ Cl	-OCH ₃	126-128
15	-CH ₃	-CH ₃	-CH-OCONHSO ₂ -CH=CH-CH ₃	-OCH ₃	185
16	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-CH-OH	-OH	161-162
17	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-CH-OH	-OCH ₃	159
18	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-CH-OH	-OC ₄ H ₉ (n)	93
19	-CH ₃	-C ₃ H ₇ (i)	-CH-OH	-OH	149
20	-C ₈ H ₁₇ (n)	-C ₈ H ₁₇ (n)	-CH-OH	-OCH ₃	Sirup
21	-C ₈ H ₁₇ (n)	-C ₈ H ₁₇ (n)	-CH-OH	-OC ₄ H ₉ (u)	Sirup
22	-CH ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ C ₆ H ₅	-CH-OH	-OH	159
23	-CH ₃	-CH ₃	-CH-Br	-OCH ₃	Sirup
24	-CH ₃	-CH ₃	-CHNH ₂	-OH	Sirup
25	-CH ₃	-CH ₃	-CHNH ₂	-O ⁻ NH ₄ ⁺	
26	-CH ₃	-CH ₃	-CHNH ₂	-O ⁻ NH ₃ ⁺ CH(CH ₃) ₂	
27	-CH ₃	-CH ₃	-CHNH ₂	-OCH ₃	
28	-CH ₃	-CH ₃	-CHOCH ₃	-OCH ₃	
29	-CH ₃	-CH ₃	-CH-OCH ₂ C ₆ H ₅	-OCH ₃	
30	-CH ₃	-OH	-CH-NH ₂	-OH	
31	-CH ₃	-OH	-CH-NH ₂	-OCH ₃	
32	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CH-OH	-OH	168-171 (Zers.)
33	-C ₄ H ₉ (n)	-C ₄ H ₉ (n)	-CH-OH	-OH	180
34	-C ₄ H ₉ (n)	-C ₄ H ₉ (n)	-CH-OH	-OC ₄ H ₉ (n)	Sirup
35	-C ₄ H ₉ (n)	-C ₄ H ₉ (n)	-CH-OH	-O ⁻ N ⁺ H ₃ C ₃ H ₇ (i)	Sirup
36	-CH ₃	-CH ₃	-CH-OH	-OC ₃ H ₇ (n)	
37	-CH ₃	-CH ₃	-CH-OH	-OC ₃ H ₇ (i)	
38	-CH ₃	-CH ₃	-CH-OH	-OC ₆ H ₄ CF ₃ (p)	
39	-CH ₃	-CH ₃	-CH-OH	-OCH ₂ CH ₂ Cl	
40	-CH ₃	-CH ₃	-CH-OH	-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	
41	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ OH	-O ⁻ N ⁺ H ₃ 	
42	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ OH	-O ⁻ NH ₃ ⁺ 	

B) Formulierungsbeispiele

- 5 a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gewichtsteile Wirkstoff und 90 Gewichtsteile Talkum oder Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- 10 b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile Wirkstoff, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gewichtsteil oleoethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- 15 c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile Wirkstoff mit 6 Gewichtsteilen Alkylphenolpolyglykolether (Triton X 207), 3 Gewichtsteilen Isotridecanolpolyglykolether (8 AeO) und 71 Gewichtsteilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z. B. ca. 255 bis über 377°C) mischt und
- 20 in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gewichtsteilen Wirkstoff, 75 Gewichtsteilen Cyclohexanon
- 25 als Lösungsmittel und 10 Gewichtsteilen oxethyliertes Nonylphenol (10 AeO) als Emulgator.

C) Biologische Beispiele

30 Beispiel 1

Samen bzw. Rhizomstücke von Ungräsern und Unkräutern wurden in sandiger Lehmerde in Plastiktöpfen (Ø 9 cm) ausgesät und unter guten Wachstumsbedingungen im Gewächshaus 3 - 5

35 Wochen angezogen. Anschließend wurden die als Spritzpulver oder wässrige Lösungen formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen in Form von wässrigen Suspensionen bzw. versprühbaren Lösungen auf die oberirdischen Pflanzenteile gesprüht. Die verwendete Wassermenge entsprach dabei 600 - 800 l/ha.

Nach ca. 3 Wochen Standzeit im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wurde die herbizide Wirkung visuell bonitiert.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Versuche mit den neuen erfindungsgemäßen Verbindungen zusammengestellt. Folgender Schlüssel wurde dabei benutzt:

- 0 = keine Wirkung
- 1 = 0 - 20 % Wirkung
- 2 = 20 - 40 % Wirkung
- 10 3 = 40 - 60 % Wirkung
- 4 = 60 - 80 % Wirkung
- 5 = 80 - 100 % Wirkung

Die in Tabelle 1 dargestellten Werte belegen klar die sehr gute herbizide Wirksamkeit der neuen Verbindungen gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger Schadpflanzen.

Abkürzungen zu Tabelle 1:

- SIA = Sinapis arvensis
- AMR = Amaranthus retroflexus
- 20 STM = Stellaria media
- AS = Avena sativa
- ECG = Echinochloa crus-galli
- LOM = Lolium multiflorum
- a.i. = Aktivsubstanz

25 Tabelle 1:

Herbizide Wirkung im Nachauflaufverfahren

	Beispiel Nr.	Dosis kg a.i./ha	herbizide Wirkung					
			SIA	AMR	STM	AS	ECG	LOM
30	6	10	5	3	5	3	5	5
	11	10	5	5	4	4	4	4
	14	10	5	5	5	5	5	5
	1	10	5	5	5	5	5	5
	3	10	5	5	5	5	5	5
35	4 a	10	5	5	5	5	5	5
	2	10	5	5	5	5	5	5
	4 b	10	5	5	5	5	5	5

Beispiel 2

Zuckerrohrpflanzen wurden im Freiland mit wäßrigen Suspensionen von Emulsionskonzentraten der Vergleichsverbindungen in verschiedenen Konzentrationen gespritzt. Nach 4 und 8 Wochen wurden Pflanzen entnommen und auf ihren Gehalt an Rohrzucker (Saccharose) untersucht (mittels der sog. "press method", T. Tanimoto, Hawaiian Planters Record 57, 133 (1964)):

10 Dabei wird der Zuckergehalt polarimetrisch bestimmt und in "Pol Prozent Rohr" ausgedrückt; diese Zahl entspricht dem Prozentsatz Saccharose in der Lösung unter der Annahme, daß Saccharose die einzige Substanz in der Zuckerlösung ist, die die Ebene des polarisierten Lichts dreht. Die Bestimmung der

15 "Pol % Rohr" ist ein anerkanntes Verfahren zur Bestimmung des Zuckergehaltes von Zuckerrohr.

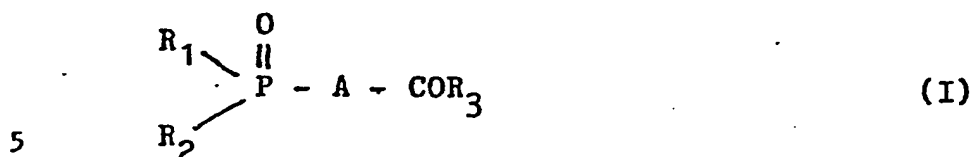
Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt:

20 Tabelle 2

	Aufwandmenge kg a.i./ha	Saccharosegehalt (Pol % Rohr) Wochen nach Behandlung	
		4	8
Verbindung I Beispiel Nr. 1	2.5	13,9	14,8
25 Verbindung II Beispiel Nr. 14	2.5	12,4	13,3
Kontrolle (unbehandelt)	-	10,0	11,2

Patentansprüche:

1. Verbindungen der allgemeinen Formel

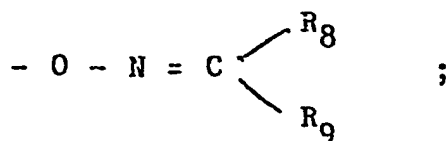


worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ -Alkyl, CF_3 , Benzyl, Cyclohexyl, Cyanethyl, Phenyl oder OH;

10 A die Gruppen $-\text{CO}-$, $-\text{CHOH}$, $-\text{CHOR}_4$, $-\text{CHHal}$, $-\text{CHOCONR}_5\text{R}_6$ oder $-\text{CHNHR}_7$;

R_3 $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -Alkoxy, $(\text{C}_3\text{-C}_8)$ -Cycloalkoxy, $(\text{C}_3\text{-C}_6)$ -Alkenyloxy, $(\text{C}_3\text{-C}_6)$ -Alkinyloxy, Phenoxy oder Benzyloxy, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch OH, Halogen, CF_3 , $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl oder $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkoxy substituiert sein können; $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -Alkylthio, $(\text{C}_3\text{-C}_8)$ -Cycloalkylthio, $(\text{C}_3\text{-C}_6)$ -Alkenylthio, $(\text{C}_3\text{-C}_6)$ -Alkinylthio, Phenylthio oder Benzylthio, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch Halogen, CF_3 , $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl oder $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkoxy substituiert sein können; Amino, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkylamino, Hydroxylamino, O- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkylhydroxylamino, Di- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkylamino, Anilino, $(\text{C}_7\text{-C}_{10})$ -Phenylalkylamino, Di- $(\text{C}_7\text{-C}_{10})$ -phenylalkylamino, N-Phenyl-N- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkylamino, N-Phenyl-N- $(\text{C}_3\text{-C}_6)$ -alkenylamino- oder N-Phenyl-N- $(\text{C}_3\text{-C}_6)$ -alkinylamino, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch OH, Halogen, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl oder $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkoxy substituiert sein können; Hydrazino, β - $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkylhydrazino, β,β -Di- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkylhydrazino, Piperidino, Pyrrolidino, Morpholino, 2,6-Dimethylmorpholino oder ein Rest der Formel



R_4 (C_1-C_6) -Alkyl, Allyl, Propargyl, Benzyl oder Halogenbenzyl;

R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_3-C_8) -Cycloalkyl, (C_3-C_6) -Alkenyl, (C_3-C_6) -Alkinyl, Phenyl, Benzyl, Benzoyl, Phenoxysulfonyl, (C_1-C_{12}) -Alkylsulfonyl, (C_3-C_6) -Alkenylsulfonyl oder Phenylsulfonyl, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch Halogen, CF_3 , CN, (C_1-C_4) -Alkoxy oder (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl substituiert sein können,

R_7 Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_3-C_6) -Alkinyl, (C_1-C_4) -Acyl, Halogen- (C_1-C_4) -acyl oder Benzoyl,

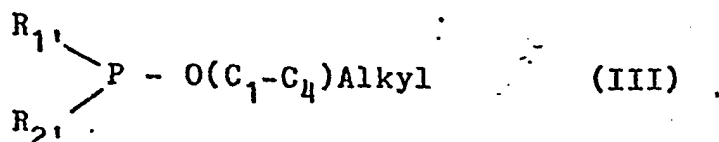
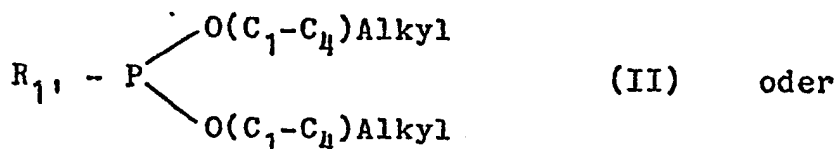
R_8 und R_9 unabhängig voneinander (C_1-C_{12}) -Alkyl; oder zusammen einen Alkylenrest mit 3 - 8 C-Atomen bedeuten,

sowie deren Salze mit Basen oder Säuren, mit der Maßgabe, daß R_1 und R_2 nicht gleichzeitig -OH sein können, wenn A eine Gruppe der Formel

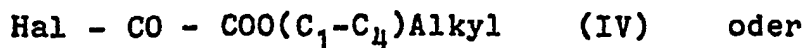
- CH - NH_2 darstellt.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) zur Herstellung von Verbindungen mit $A = -C=O$ Verbindungen der Formel



worin R_1 und R_2 , (C_1-C_{10}) Alkoxy bedeuten oder eine der Bedeutungen von R_1 bzw. R_2 (außer OH) haben, mit Oxalsäureesterhalogeniden der Formel



b) zur Herstellung von Verbindungen mit A= -CHOH oder -CHNH₂
Verbindungen der Formel

5



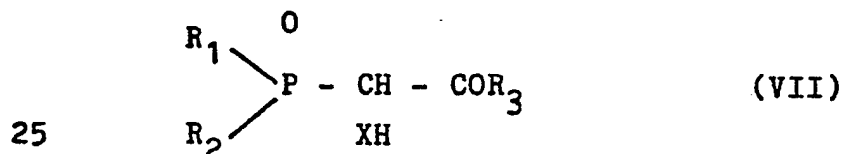
10 worin R_1 bzw. R_2 (C_1 - C_{10}) Alkoxy bedeuten oder die Bedeutung von R_1 bzw. R_2 haben, mit Verbindungen der Formel



15 worin X = 0, =NH oder =N-R₁₀ und R₁₀ Benzyl, Benzhydryl, Trityl, -N \angle (C₁-C₃)Alkyl]₂, -NHC₆H₅ oder -NHCOO(C₁-C₄)Alkyl bedeuten, umgesetzt und einen ggf. vorhandenen Rest R₁₀ hydrogenolytisch oder hydrolytisch abspaltet; oder

20

c) die gemäß b) erhaltenen Verbindungen der Formel



25

durch Alkylierung, Halogenierung, Benzylierung, Oxidation, Acylierung, Aminierung in andere Verbindungen der Formel I überführt,

30 und ggf. in Position R₁ bzw. R₂ befindliche Alkoxygruppen
verseift bzw. Säuren in ihre Salze überführt.

3. Herbizide und wachstumsregulierende Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel I.

4. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man befallene Flächen mit einer wirksamen Menge einer Verbindung gemäß Anspruch 1 behandelt.
5
5. Verfahren zur Steuerung des pflanzlichen Wachstums und der pflanzlichen Entwicklung sowie zur Erhöhung des Gehalts an erwünschten Pflanzeninhaltsstoffen in Nutzpflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pflanzen mit einer
10 wirksamen Menge einer Verbindung gemäß Anspruch 1 behandelt.
6. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 und R_2 Methyl, A die Gruppe CHOH und R_3 $-\text{OH}$ oder $-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ -Alkyl bedeuten, sowie (falls $R_3 = \text{OH}$) deren Salze mit anorganischen oder organischen Basen.
15
7. 2-(Dimethylphosphinoyl)-2-hydroxyessigsäure, ihr Methyl-ester sowie ihre Ammonium- und (C_1-C_4) Alkylammonium-salze.
20
8. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs bzw. zur Steuerung des Pflanzenwachstums und zur Erhöhung des Gehalts an
25 erwünschten Pflanzeninhaltsstoffen bei Nutzpflanzen.

Patentansprüche Österreich

1. Herbizide und wachstumsregulierende Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel I
worin

5



10

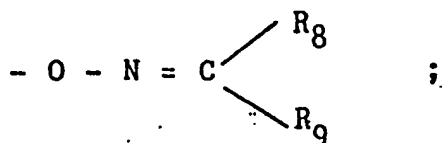
worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander (C₁-C₁₀)-Alkyl, CF₃, Benzyl, Cyclohexyl, Cyanethyl, Phenyl oder OH;

A die Gruppen -CO-; - $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{HOH}$, - $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{HOR}_4$, - $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{HHal}$,
15 • - $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{HOCONR}_5\text{R}_6$ oder - $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{HNHR}_7$;

R₃ -OH, -SH, (C₁-C₁₂)-Alkoxy, (C₃-C₈)-Cycloalkoxy,
(C₃-C₆)-Alkenyloxy, (C₃-C₆)-Alkinyloxy, Phenoxy oder
Benzyloxy, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch
20 OH, Halogen, CF₃, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-
Alkoxy substituiert sein können; (C₁-C₆)-Alkylthio,
(C₃-C₈)-Cycloalkylthio, (C₃-C₆)-Alkenylthio,
(C₃-C₆)-Alkinythio, Phenylthio oder Benzylthio, wo-
bei die genannten Gruppen ihrerseits durch Halogen, CF₃,
25 (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert
sein können; Amino, (C₁-C₄)-Alkylamino, Hydroxyl-
amino, -O-(C₁-C₄)-Alkylhydroxylamino, Di-(C₁-C₄)-
alkylamino, Anilino, (C₇-C₁₀)-Phenylalkylamino, Di-(C₇-
C₁₀)-phenylalkylamino, N-Phenyl-N-(C₁-C₄)-alkylamino,
30 N-Phenyl-N-(C₃-C₆)-alkenylamino- oder N-Phenyl-N-(C₃-
C₆)-alkinylamino, wobei die genannten Gruppen ihrerseits

durch OH, Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert sein können; Hydrazino, β-(C₁-C₄)-Alkylhydrazino, β,β-Di-(C₁-C₄)-alkylhydrazino, Piperidino, Pyrrolidino, Morpholino, 2,6-Dimethylmorpholino oder ein Rest der Formel



R₄ (C₁-C₆)-Alkyl, Allyl, Propargyl, Benzyl oder Halogenbenzyl;

R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Alkenyl, (C₃-C₆)-Alkynyl, Phenyl, Benzyl, Benzoyl, Phenoxy-sulfonyl, (C₁-C₁₂)-Alkylsulfonyl, (C₃-C₆)-Alkenylsulfonyl oder Phenylsulfonyl, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch Halogen, CF₃, CN, (C₁-C₄)-Alkoxy oder (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl substituiert sein können,

R₇ Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₃-C₆)-Alkynyl, (C₁-C₄)-Acyl, Halogen-(C₁-C₄)-acyl oder Benzoyl,

R₈ und R₉ unabhängig voneinander (C₁-C₁₂)-Alkyl; oder zusammen einen Alkylenrest mit 3 - 8 C-Atomen bedeuten,

sowie deren Salze mit Basen oder Säuren, mit der Maßgabe, daß R₁ und R₂ nicht gleichzeitig -OH sein können, wenn A eine Gruppe der Formel - CH - NH₂ darstellt.

2. Verwendung von Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs bzw. zur Steuerung des Pflanzenwachstums und zur Erhöhung des Gehalts an erwünschten Pflanzeninhaltsstoffen bei Nutzpflanzen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.